

分离生物乙醇用 渗透汽化复合膜

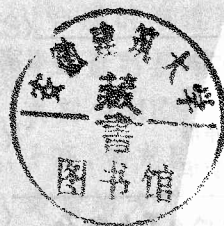
兰永强 彭 平 著



厦门大学出版社 国家一级出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS 全国百佳图书出版单位

分离生物乙醇用 渗透汽化复合膜

兰永强 彭 平 著



厦门大学出版社 国家一级出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS 全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

分离生物乙醇用渗透汽化复合膜/兰永强,彭平著. —厦门:厦门大学出版社,2018.6
ISBN 978-7-5615-6996-2

I. ①分… II. ①兰…②彭… III. ①乙醇-分离 IV. ①TQ223.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 131439 号

出版人 郑文礼
责任编辑 眭蔚
封面设计 蒋卓群
技术编辑 许克华

出版发行 厦门大学出版社
社址 厦门市软件园二期望海路 39 号
邮政编码 361008
总编办 0592-2182177 0592-2181406(传真)
营销中心 0592-2184458 0592-2181365
网 址 <http://www.xmupress.com>
邮 箱 xmupress@126.com
印 刷 虎彩印艺股份有限公司

开本 787 mm×1 092 mm 1/16
印张 11
字数 268 千字
版次 2018 年 6 月第 1 版
印次 2018 年 6 月第 1 次印刷
定价 48.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换



厦门大学出版社
微信二维码



厦门大学出版社
微博二维码

前 言

随着煤、石油等不可再生化石燃料的消耗,开发可再生的清洁能源势在必行,以生物质为原料采用发酵法制备乙醇受到越来越多的关注。为了提高乙醇的分离效率,本书以二氧化硅、生物炭为添加剂,并在不同条件下对其进行表面改性,以所得样品与聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合作为复合膜的基体材料,以醋酸纤维素(CA)膜作为复合膜的支撑材料,制备出平板渗透汽化复合膜。在低浓度的乙醇-水溶液中,对所制备的渗透汽化复合膜进行分离性能测试,分别对比不同的填料浓度、分离溶液浓度、分离溶液温度以及分离时间等对分离性能的影响,并利用红外光谱、差示扫描量热仪、扫描电镜等手段进行理论分析,对填料的作用规律和机理进行探讨。

以硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷(AMES)改性二氧化硅纳米粒子为添加剂,制成了填充改性二氧化硅纳米粒子的分离膜。考察了改性二氧化硅纳米粒子添加量、硅烷偶联剂添加量、料液浓度和料液温度对渗透汽化分离性能的影响。添加改性二氧化硅纳米粒子可以有效提高复合膜的渗透汽化性能。随着改性二氧化硅纳米粒子添加量的增加,复合膜渗透通量明显增大并维持在一定范围之内,分离因子先增大后减小。随着硅烷偶联剂 AMES 添加量的增加,渗透通量减小,分离因子先增大后减小。料液浓度升高,填充膜溶胀度增加,渗透通量增加,分离因子减小。料液温度升高,渗透通量增大而分离因子减小。填充改性二氧化硅纳米粒子的 PDMS-CA 复合膜具有良好的机械性能,在料液温度为 40℃、料液浓度为 10% 的乙醇溶液中,填充复合膜的渗透汽化分离性能可以在一定时间内保持稳定。采用响应曲面方法优化了填充改性二氧化硅纳米粒子的 PDMS-CA 复合膜的制备条件。影响填充复合膜渗透汽化性能的主要制备条件有二氧化硅纳米粒子的添加量、PDMS 溶液浓度和 AMES 与二氧化硅质量比。考察了上述三个变量对复合膜分离因子的主要影响、二次影响和交互影响。三个变量对膜的分离因子均有很大影响,具体顺序为:PDMS 溶液浓度 $>(\text{AMES 与二氧化硅质量比})^2>\text{AMES 与二氧化硅质量比}>(\text{二氧化硅纳米粒子的添加量})^2>(\text{PDMS 溶液浓度})^2>\text{二氧化硅纳米粒子的添加量}>\text{PDMS 溶液浓度}\times\text{AMES 与二氧化硅质量比}$ 。根据 20 组实验数据,利用统计软件 Design-Expert,建立了三个变量与响应之间的回归方程模型,并用另外 4 组实验对方程进行了验证。根据回归方程,求得在本实验条件范围内,填充复合膜

的最大分离因子为 11.49,复合膜的最大渗透通量 $239.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,相应的最佳制备条件为:二氧化硅纳米粒子的添加量为 5.21%,PDMS 溶液浓度为 13.36%,AMES 与二氧化硅质量比为 0.59。采用三种硅烷偶联剂 AMES、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MEMS)、十六烷基三甲氧基硅烷(HEMS),分别对二氧化硅纳米粒子进行改性。实验结果显示:在添加三种改性二氧化硅纳米粒子之后,复合膜的分离性能都出现显著的提升。三种改性粒子的添加对复合膜渗透汽化性能的影响非常相似,随着改性粒子添加量的增加,复合膜的渗透通量显著提升并且保持在一定的范围内,分离因子则是先增大后减小。渗透通量方面:在三种改性粒子添加量相同的条件下,三种改性粒子对复合膜的提高能力由大到小依次为:HEMS>MEMS>AMES;分离因子方面:在三种改性粒子添加量相同的条件下,AMES 与 MEMS 对复合膜的提高十分接近,而 HEMS 小于前两者。当 MEMS 改性二氧化硅纳米粒子添加量为 4%时,复合膜在 10%的 40℃的乙醇-水溶液中的分离因子达到最高值 11.17,对应的渗透通量为 $216.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

采用不同改性生物炭粒子所制备的复合膜均为优先透醇膜,与落叶松树皮以及落叶松木材相比,美国黑松树皮含有更多的残留有机基团,能够大幅提高复合膜的分离性能。在 300℃、600℃、900℃下制备美国黑松树皮生物炭,使用索氏抽提法用甲苯作溶剂对生物炭进行抽提处理,对所得样品用球磨机研磨为纳米级,之后表面接枝羟基,再采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(AMES)进行疏水改性处理,随着改性生物炭纳米粒子添加量的增加,复合膜的分离因子和渗透通量都出现明显的提高。采用响应曲面方法对填充 AMES 改性生物炭纳米粒子 PDMS-CA 复合膜的制备条件进行优化。将生物炭制备温度、AMES 与生物炭纳米粒子质量比和改性生物炭粒子作为主要影响因素,使用统计学软件 Design-Expert 8.0.6 建立 20 组实验,设计了 3 个实验变量与响应结果之间的回归方程模型,采用另 4 组实验验证上述 3 个变量对渗透汽化复合膜的渗透通量以及分离因子的互交影响、主要影响和二次影响。由实验结果可知,三个变量对膜的渗透汽化性能均有很大影响,对分离分子产生影响的因素顺序为:生物炭制备温度,生物炭添加量>(生物炭添加量)²>(生物炭制备温度)², (偶联剂/生物炭质量比)²。对渗透通量而言,具体顺序为:偶联剂/生物炭质量比>(生物炭添加量)²>生物炭添加量>生物炭制备温度²>(偶联剂/生物炭重量比)²>生物炭制备温度>(偶联剂/生物炭重量比)×生物炭添加量。根据所建立的回归方程模型可知,在本实验所允许的条件内,相应的最佳制备条件为:生物炭制备温度为 407℃,偶联剂/生物炭质量比为 0.86,生物炭添加量为 3.36%。所制备复合膜的最佳分离因子可以达到 10.09,相应的复合膜的渗透通量为 $221.23 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。乙烯基三乙氧基硅烷(YDH-171)被用于对不同

温度下的生物炭纳米粒子进行改性,相比于 AMES,乙烯基具有更强的疏水性,同时和 PDMS 的相容性更好,所以,采用 YDH-171 改性制得的生物炭为原料制备的复合膜具有更好的渗透汽化分离性能。填充改性生物炭纳米粒子 PDMS-CA 复合膜的抗冲击性非常好,在料液浓度为 10%、料液温度为 40℃ 的乙醇溶液中,填充 YDH-171 改性复合膜可以在比较长的时间内保持稳定的分离性能。采用酚醛树脂与松树树皮进行混合,在 180℃ 下固化两小时,将所得样品打碎成粉末,按照制备生物炭的方式在无氧条件下进行加热,得到的样品采用球磨机进行处理,粉碎至纳米级。酚醛树脂的添加使所制备的纳米粒子具有更多的羟基,对羟基进行改性之后,酚醛树脂生物炭的疏水性提高。以改性之后所得样品为填料,进行复合膜的制备,所制备的复合膜在渗透汽化测试中具有非常好的分离性能。采用溶胶-凝胶-沉淀法制备具有核壳结构的二氧化硅包覆生物炭纳米粒子(BCNPs),将 BCNPs 作为填料加入到 PDMS 基体中,测试其渗透汽化性能。实验结果显示,其分离性能显著提高。可能的原因是通过对生物炭纳米粒子进行包覆处理,使其疏水性有了显著提高,并且由于表面的二氧化硅为无定形形态,所以生物炭的吸附性能没有受到显著影响。利用 XRD 和 XPS 对 BCNPs 的性能进行了检测分析。

在本书中,为了提高渗透汽化膜分离乙醇的性能,改性生物炭填料被填充到聚二甲基硅氧烷基体中,对实验结果进行分析,所制备的复合膜分离因子和通量都有了很大提升,并满足工业化生产的需求。

本书中,百分比(%)默认为质量分数,如果是体积分数,书中会特别注明。

本书三明学院兰永强撰写第 1、2、3、4 章,三明学院彭平撰写第 5、6、7、8、9、10 章。

本书即将完稿之际,感慨良多。感谢厦门大学出版社对本书出版的支持与帮助;感谢清洁生产技术福建省高校工程研究中心和福建省矿山生态修复工程技术研究中心的资助;感谢福建省教育厅中青年教师教育科研项目(JAT170550、B201725, JAT170551、B201726)、三明学院引进高层次人才科学启动经费(17YG04、17YG07)及氟化工产业技术研究院资助项目(FCIT20171213)的资助。

目 录

1

6.2	响应曲面法	95
6.3	实验	97
6.4	结果与讨论	98
第七章	YDH-171 有机偶联剂改性生物炭复合膜的性能研究	106
7.1	引言	106
7.2	实验材料	106
7.3	复合膜制备	106
7.4	结果与讨论	107
第八章	酚醛树脂生物炭复合膜的制备	115
8.1	引言	115
8.2	实验仪器和试剂	118
8.3	膜的制备	118
8.4	结果与讨论	119
第九章	二氧化硅包覆生物炭改性复合膜的制备	125
9.1	引言	125
9.2	生物炭包覆机理分析	126
9.3	实验材料	129
9.4	二氧化硅包覆生物炭的制备	130
9.5	膜的制备	131
9.6	优先透醇膜性能测试	131
9.7	结果与讨论	131
第十章	丁醇选择性改性二氧化硅 PIM-1 复合膜的制备	140
10.1	生物丁醇	140
10.2	可溶性自具微孔聚合物	141
10.3	复合膜制备	144
10.4	结果与讨论	145
参考文献		151

第一章 渗透汽化膜分离乙醇研究现状

1.1 燃料乙醇

随着煤、石油等不可再生化石燃料的不断消耗,人类一直在不断寻找新的能源和能源替代品来解决能源危机。世界石油价格不断上涨,环境污染问题愈演愈烈,全球变暖问题日益加剧,所有这些都凸显了能源危机的严重性,开发新的清洁能源已经势在必行。其中,以可再生的生物质为原料,用发酵法制备高纯度的乙醇因能缓解能源危机、减少大气污染及缓解温室效应而受到高度的重视^[1]。

2017年9月13日,经国务院批准,国家发展和改革委员会、国家能源局等十五部委联合印发《关于扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油的实施方案》,明确在全国范围内推广使用车用乙醇汽油,到2020年基本实现全覆盖。目前我国燃料乙醇年产量只有300万吨,预计产量缺口为700万吨。所以迅速提高乙醇的生产能力、优化乙醇的生产工艺是十分必要的。

1.1.1 燃料乙醇的概念

根据美国材料协会标准(ASTM standard)D4806,燃料乙醇是指水含量小于0.8%(质量分数)或1%(体积分数)的无水乙醇,也被称为乙烷基酒精或粮食酒精^[2]。为了避免燃料乙醇流入食用乙醇市场而被人饮用,要将燃料乙醇变性,即在燃料乙醇中加入变性剂(适量汽油),形成变性燃料乙醇^[3]。目前广泛使用的车用乙醇燃料也被称为乙醇汽油(国际上称为汽油醇,商品名 Gasohol)^[4],是在不含甲基叔丁基醚的专用汽油组分油(由炼油厂或石油化工厂生产的用于调和车用乙醇汽油的调和油)中,按体积比加入一定比例(我国目前暂定为10%)的变性燃料乙醇,由车用乙醇汽油定点调配中心按照国标 GB 18351-2004 的质量要求,通过特定工艺混配而成的新一代清洁环保型车用燃料。在这种燃料中,乙醇既是一种能源,又是一种良好的汽油增氧剂和高辛烷调组分,用来替代四乙基铅和甲基叔丁基醚。用乙醇作为增氧剂,还可以降低减少20%以上的排放污染。同时,用玉米以及非粮食作物发酵生产乙醇,为可持续发展道路提供了一条有效途径^[5]。生物质生产乙醇过程如图1-1所示。

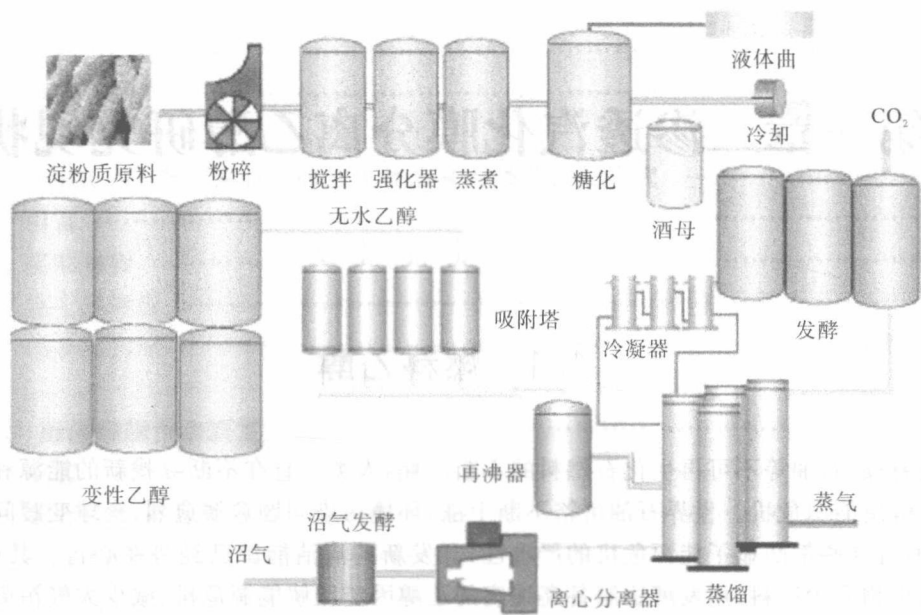


图 1-1 生物质生产乙醇过程

1.1.2 燃料乙醇的发展

应用燃料乙醇的历史可追溯到 1903 年,巴西最先将不同比例的乙醇添加到汽油中使用^[6]。1908 年,亨利·福特将乙醇作为他的 T 形车燃料。1920—1930 年间,乙醇与汽油混合燃料开始上市,约有 400 万辆机动车使用了这种混合燃料。在二战期间,这种混合燃料在一些缺油国家得到普遍的应用^[7]。但在 20 世纪 50 年代,由于石油的开采以及化工燃料市场的迅速发展,石化类燃料以其便宜的价格占领了燃料乙醇的市场^[8]。直到 20 世纪 70 年代受到石油危机的冲击后,世界各国纷纷开始研究新的、可再生的能源,而其中对燃料乙醇的研究更是被提到了一个十分重要的地位^[9]。到 2000 年为止,通用、福特、马自达等公司共设计了 8 种型号使用 E85 混合燃料(乙醇 85%+汽油 15%)发动机的轿车、皮卡车和小型汽车^[10]。

1. 国际燃料乙醇的发展

世界各国对可再生能源的发展都给予了高度重视,其中美国和巴西走在世界前列,这两国的燃料乙醇产量占世界总产量的 69%。

目前,巴西燃料乙醇的产量约占全球总产量的 36%,约为 1265 万吨。国内使用量约为 1226 万吨,约占全国非柴油车用燃料的 40%,年出口量约 40 万吨。巴西把在汽油中掺入燃料乙醇作为基本国策,其掺入的燃料乙醇体积分数高达 22%~25%,是世界上在汽油中掺入燃料乙醇比例最高的国家,也是目前世界上唯一不提供纯汽油的国家^[11]。巴西拥有世界上最大规模的乙醇开发计划,所生产乙醇 97%被用作燃料。20 世纪 20 年代初,巴西就曾在汽油机上使用过 100%的乙醇^[12]。1931 年,巴西提出了推广乙醇燃料的第一部法律以及首个乙醇燃料生产技术标准,要求在汽车上使用乙醇含量为 5%的乙醇汽油,而政府用车则使

用乙醇含量为10%的乙醇汽油^[13]。1975年,巴西实施了全国乙醇计划^[14]。1977年开始使用E20汽油(乙醇含量20%),1980年研制出可以使用含水乙醇的汽车发动机,所用燃料乙醇含水量高达7.8%^[15]。20世纪80年代初,巴西销售的所有车辆几乎都使用乙醇燃料^[16]。现在巴西所使用的燃料主要有四种,即纯乙醇(含水乙醇)、乙醇汽油(22%乙醇+78%汽油)、MEG燃料(60%乙醇+33%甲醇+7%汽油)和柴油,乙醇燃料消费量已占该国汽车燃料消费量的43%以上^[17]。目前,全国有超过250万辆汽车发动机是使用含水乙醇的,另有1550万辆汽车是使用含22%乙醇的E22乙醇汽油的^[18]。巴西的目标是年生产10万辆以乙醇为动力的汽车,2011年巴西燃料乙醇的产量达到2150万吨^[19]。

2005年,美国替代巴西成为世界头号生物燃料乙醇生产国。该年度美国燃料乙醇总产量比2001年翻了一倍。2006年,美国生物燃料乙醇总产量达到1680万吨,比2001年增加了144.5%。从2004年到2008年,美国燃料乙醇的产量年均增长率达35.70%,2008年燃料乙醇的产量是2004年的3.39倍^[20]。目前,美国燃料乙醇生产量约占世界总产量的33%。1908年,美国人设计并制造了世界上第一台使用纯乙醇做燃料的汽车^[21]。1930年,美国在加利福尼亚州首次销售乙醇汽油。1978年,含10%乙醇的混合汽油(E10)在内布拉斯加州大规模使用^[22]。在1979年“乙醇发展计划(使用E10,减免联邦税)”推动下,E10乙醇汽油得到迅速应用。1990年,美国国会通过了《空气清净法修正案》^[23]。之后,乙醇作为主要含氧化合物之一被广泛应用于生产美国含氧汽油和新配方汽油。1993年,美国加利福尼亚州开始实施灵活燃油车辆计划,制定了用于轻型车的E85(85%乙醇+15%汽油)、用于公共汽车和重型卡车的E95(95%乙醇+5%汽油)、E100(100%乙醇)的燃料规格^[24]。美国在2007年颁布了《新能源法案(RFS)》,要求机动车燃料必须使用一定比例的再生能源,而且每年递增。到2012年,美国燃料乙醇的年消耗量达284亿升。根据美国能源部的计划,到2025年,生物燃料将替代从中东进口石油总量的75%;到2030年,将用生物燃料替代现在汽油使用总量的30%,届时将需要燃料乙醇600亿加仑,即约1.8亿吨^[25]。

自从巴西、美国率先于20世纪70年代中期推行燃料乙醇政策以来,加拿大、日本等国纷纷效仿,均已形成较大的研究及生产规模。还有许多农业资源国家如英国、奥地利、荷兰、德国、澳大利亚、瑞士以及乌拉圭等国政府也已制定规划,积极发展燃料乙醇工业^[17]。

2. 国内燃料乙醇的发展

我国燃料乙醇工业起步较晚,但发展迅速。截至目前,我国已经成为继美国和巴西之后世界第三大燃料乙醇生产国^[26]。全国生产能力2004年为395万吨,2005年为656万吨,而2006年猛增至897万吨,仅此一年即增加241万吨。2006年E10乙醇汽油使用量达到110万吨左右,约为全年汽油消费量的20%^[27]。

中国燃料乙醇的发展可追溯到抗日战争时期。我国在抗战时,就曾使用酒精作为汽车燃料。在解放战争时期,解放军建立了南阳酒精厂,现在这个厂还是生产乙醇汽油用酒精的主要工厂。那时,燃料乙醇工业在我国发展迅速。虽然在之后的一段时间进行了相关的开发研究,但由于种种原因均未能付诸实践。直到20世纪90年代初,为了消化庞大的陈化玉米库存,又推广了燃料乙醇项目。乙醇汽油是“十五”计划的重点工作之一^[28]。“十一五”规划要求:单位国内生产总值能源消耗降低20%左右,主要污染物排放总量减少10%^[29]。

自2001年4月颁布车用乙醇汽油及车用变性燃料乙醇国家标准后,车用乙醇汽油于

2002 年在河南郑州、南阳、洛阳及黑龙江哈尔滨和肇东 5 座城市开始试点使用^[1]。国家发展和改革委员会、财政部等七部委曾下文,要求从 2005 年 4 月 1 日起,在安徽省、河南省和东北三省封闭推广使用乙醇汽油,禁止销售普通汽油。2005 年 12 月至 2006 年 1 月,湖北、山东、河北、江苏的 27 个地市强制推广使用乙醇汽油。有关部门计划将在广西实现全省封闭运行,中东部地区除了山西省外,北京、天津、长江三角洲、珠江三角洲等基本实现市场封闭运行,并研究推广高掺比的灵活燃料汽车^[30]。中国石油燃料乙醇研发中心于 2010 年 12 月初在吉林石化研究院成立,此举为适应燃料乙醇生产基地建设需要,形成科研、生产一体化发展大格局奠定了基础。我国正在拟订生物质能源替代石油的中长期发展目标,计划到 2020 年,生物燃料的生产规模达到 2000 万吨,其中燃料乙醇 1500 万吨^[31]。

1.2 渗透汽化膜分离技术

膜分离技术是当代新型高效分离技术,膜技术与酶催化合成、遗传工程、超临界流体萃取被称为 21 世纪食品、医药等工业的四大重要技术,是多学科交叉的产物^[32]。膜分离技术已广泛而有效地应用于能源、电子、石油化工、医药卫生、生化、环境、冶金、轻工、食品、重工等领域^[33]。在当今世界上能源短缺、水资源匮乏和环境污染日益严重的情况下,膜技术更得到了世界各国的高度重视,已成为推动国家支柱产业发展、改善人类生存环境、提高人们生活质量的共性技术^[34]。

1.2.1 膜的定义及种类

膜广泛地存在于自然界尤其是生物体中,简单地说,膜就是一种分隔两相界面,并以特定形式限制和传递各种化学物质的阻挡层^[35]。此阻挡层就是所谓的“薄膜”,或简称“膜”(membrane)。

膜分离技术是一种先进的新型分离技术,它是以选择性透过膜为分离介质,当膜两侧存在某种推动力(如浓度差、压力差、电位差等)时,原料侧组分选择性地透过膜,以达到分离、提纯目的的一种分离技术^[36]。与吸附、萃取、蒸馏等传统分离过程相比,它分离效率高,结构简单,操作方便,能耗低,无二次污染,是均相液体混合物分离技术之一^[37]。膜分离技术广泛应用于水处理、环保、食品、化工、冶金、医药、生物、电子、石油、能源及仿生等领域中^[38]。按照不同的依据可将膜大致分为以下几类,如表 1-1 所示。

表 1-1 膜的分类

分类依据	分类
来源	天然膜、合成膜
状态	固体膜、液膜、气膜
材料	有机膜、无机膜
结构	对称膜(微孔膜、均质膜)、非对称膜、复合膜
电性	非荷电膜、荷电膜

续表

分类依据	分类
形状	平板膜、管式膜、中空纤维膜
制备方法	烧结膜、延展膜、径迹刻蚀膜、相转换膜、动力形成膜
分离体系	气-气、气-液、气-固、液-液、液-固分离膜
分离机理	吸附性膜、扩散性膜、离子交换膜、选择性膜、非选择性膜
分离过程	纳滤膜、超滤膜、微滤膜、反渗透膜、渗透膜、气体分离膜、电渗析膜、渗析膜、渗透汽化膜

按推动力等进行分类,可将膜分为以下七类^[39],如表 1-2 所示。

表 1-2 按照推动力膜的分类

膜的种类	膜的功能	分离驱动力	透过物质	被截留物质
微滤膜	多孔膜,溶液的微滤、脱微粒子	压力差	水、溶剂和溶解物	悬浮物、细菌类、微粒子、大分子有机物
超滤膜	脱除溶液中的胶体、各类大分子	压力差	溶剂、离子和小分子	蛋白质,各类霉、细菌、病毒,胶体,微粒子
反渗透膜和纳滤膜	脱除溶液中的盐类及低分子物质	压力差	水和有机溶剂	无机盐、糖类、氨基酸、有机物等
透析膜	脱除溶液中的盐类及低分子物质	浓度差	离子、低分子物质、酸、碱	无机盐、糖类、氨基酸、有机物等
电渗析膜	脱除溶液中的离子	电位差	离子	无机、有机离子
渗透汽化膜	溶液中的低分子及溶剂间的分离	压力差、浓度差	蒸气	液体、无机盐、乙醇溶液
气体分离膜	气体、气体与蒸气分离	浓度差	易透过气体	不易透过液体

1.2.2 渗透汽化的定义及分离原理

渗透汽化(pervaporation,简称 PV)分离过程,是指液体混合物流过膜的上游侧,在膜的下游侧进行抽真空处理、吹扫气体或造成温差使液体组分在膜的两侧形成化学位差,组分在化学位差的推动下透过膜,并以气相的形式从膜的下游侧逸出^[40]。由于膜与不同组分的相互作用大小不同以及组分本身性质上的差异,各组分在膜中的溶解度和扩散速率不同,易渗透组分在渗透物中浓度增加,难渗透组分在料液中的浓度则得以提高,从而实现选择性分离^[41]。

对膜传质过程机理的研究,许多学者提出了不同的理论和数学模型,如溶解-扩散模型、液体的水力学透过理论、孔隙开闭学说、空传递模型、筛分理论和优先吸附-毛细管流动机理等。其中对渗透汽化传质过程的描述以溶解-扩散模型应用较为普遍。其过程如图 1-2 所示。根据溶解-扩散模型,渗透汽化的传质过程可分为三步^[42]:

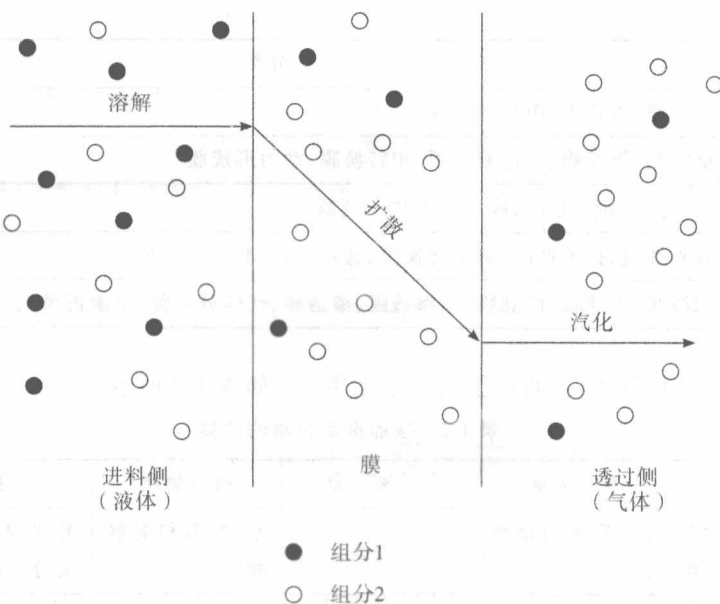


图 1-2 溶解-扩散模型

(1)被分离物质在膜表面上被有选择地吸附、溶解。

(2)溶解在膜上游侧表面的组分在化学位差的作用下,以分子扩散的形式从膜上游侧向膜下游侧扩散。

(3)在膜的下游侧,渗透组分在较低的蒸气分压下汽化、脱附而与膜分离。

可见,渗透汽化膜分离过程主要是利用料液中的各组分和膜之间不同的物理化学作用来实现分离的。渗透汽化过程中组分有相变发生。

渗透汽化过程中完成传质的推动力是组分在膜两侧的蒸气分压差^[43]。由于液体压力的变化对蒸气压的影响不太敏感,料液侧采用常压操作方式。为降低组分在膜下游侧的蒸气分压,一般采用的方法有以下几种:

(1)真空渗透汽化(vacuum pervaporation):膜透过侧用真空泵抽真空,以造成膜两侧组分的蒸气压差,这是从溶液中脱除挥发性有机物的最常用方法,也是实验室常用的方法。如果收集有价值的透过物,则一般与冷凝器联用。

(2)热渗透汽化或温度梯度渗透汽化(thermo pervaporation):通过料液加热和透过侧冷凝的方法,形成膜两侧组分的蒸气压差。这种方法操作费用小于真空泵,但是传质推动力比(1)小,工业上常常是(1)与(2)联用,实施较为复杂。

(3)载气吹扫渗透汽化(sweeping gas pervaporation):用载气吹扫膜的透过侧,以带走透过组分,吹扫气经冷却冷凝以回收透过组分。这种方法涉及大量的载气循环使用,并且不利于渗透物的回收。

1.2.3 渗透汽化膜的优点及应用

渗透汽化被开发为工业实用技术,至今已有 20 多年的历史。国际上相继建成了 100 多套工业装置,不仅证明了这一新型膜分离技术的可靠性,同时也证明了其技术上的先进性,

充分显示出渗透汽化作为“绿色节能工艺”的优势和竞争力。渗透汽化膜分离技术具有以下优点^[44]:(1)分离效率高,即使对混合体系中某些微量组分,渗透汽化也具有非常高的分离效率;(2)不引入其他试剂,透过率稳定,无二次污染;(3)操作方便,设备简单,能耗低;(4)选择性高,对那些用常规方法难分离或费用高的体系如恒沸、近沸体系,渗透汽化可以发挥它的优势^[45]。

渗透汽化作为新型节能环保分离技术,可以广泛应用于石油、化工、酿酒、生物制药等众多工业生产领域。根据不同的体系,渗透汽化技术的应用主要集中在以下几个方面^[46]:

(1)有机溶剂中微量水的脱除;(2)含少量有机溶液的废水处理及有用成分的回收;(3)有机液/有机液混合物的分离。此外,在以下领域中显示了其独特的优势:(1)化学和物理性质相似的共沸、近沸化合物的混合物的分离,如环烷烃和芳烃、烯烃和烷烃混合物的分离;(2)同分异构体、手性化合物混合物的分离;(3)热敏性化合物混合物的分离。到目前为止,渗透汽化过程已经有部分成功应用于工业化生产,包括乙醇、异丙醇、乙二醇等有机溶剂的脱水^[47]。

1.2.4 渗透汽化膜分离技术应用于制备燃料乙醇的意义

传统的发酵法生产乙醇存在的问题是:一方面,多用间歇发酵过程,生产率低,设备庞大,产品质量不稳定^[48];另一方面,发酵法一般都只能生产8%~10%的乙醇稀溶液,而且乙醇作为产物对反应具有强烈的抑制作用。当乙醇浓度达到5%时,大多数酵母就会停止生长;当乙醇浓度从6%增加至12%时,乙醇的产率就会逐渐减为零,甚至还会杀死酵母细胞,大大降低反应的产率^[48]。这就导致发酵周期长、发酵液中酵母细胞密度低、细胞利用率小以及酒精生产效率低等问题。因此,要提高产品性能必须使发酵过程连续化,使用有足够选择性的分离技术,使发酵过程中的抑制性产物乙醇及时脱除,才能加快反应的进程,提高乙醇的生产效率^[49]。

美国能源部认为渗透汽化技术能有效地回收浓缩发酵体系中的有机物,称其为生物能源开发的新技术。将渗透汽化技术应用到乙醇发酵反应器中具有独特的优势^[50]:(1)渗透汽化不但具有膜超滤和微滤截留微生物,提高细胞浓度的特点,同时也具有分离提纯乙醇的功能;(2)渗透汽化相对萃取、吸附和汽提等技术来说拥有对微生物无任何副作用,能耗低等优势;(3)对膜蒸馏而言,其气液界面是通过进料物的表面张力维持的,所以透过乙醇的浓度通常情况下与气液平衡的浓度相当,而渗透汽化性能具有可调性,仅通过提高膜的选择性就能提高乙醇的浓度,达到对乙醇进行回收和提纯的目的;(4)渗透汽化技术过程简单,操作方便,可以大大减小反应体积,实现真正意义上的连续发酵。所以,无论从分离性能、对微生物的作用还是节约能耗等角度看,渗透汽化与发酵耦合制备燃料乙醇十分具有竞争力,其应用也必将受到越来越多的重视^[50]。

1.3 渗透汽化膜材料

对任何一种膜技术来说,其技术的核心都是膜。一般来讲,膜材料的化学性质和结构决定膜的分离性能。因此,所用的膜材料必须要有满足分离特性的化学结构和性质,具有良好

的成膜性能,以及化学稳定性和耐酸碱腐蚀性,对渗透汽化来讲,还要求膜材料对透过组分有优先选择性^[51]。

按照膜的结构形态,渗透汽化膜可分为致密的均质膜、复合膜、非对称膜^[52]。目前渗透汽化主要采用复合膜。渗透汽化复合膜的特点是多孔的支撑层上覆盖一层致密的活性皮层,其支撑层与活性皮层由不同材料制成^[53]。支撑层通常为非对称的超滤膜,主要起机械支撑作用,厚度在 10~100 μm 之间。对优先透醇的渗透汽化分离过程,常用的复合膜支撑层材料有聚偏氟乙烯(PVDF)^[54]、聚丙烯腈(PAN)^[55]、醋酸纤维素(CA)^[51,53]、聚四氟乙烯(PTFE)^[56]、聚砜(PS)^[57]、聚酰亚胺(PI)^[58]等。起分离作用的主要是致密的活性皮层,厚度一般为 0.1 μm 到几微米。由于复合膜的支撑层和分离层采用不同的材料制备而成,从而极大地增加了渗透汽化的选择性和适应性。

根据膜的功能,对于分离乙醇-水混合物,渗透汽化膜可分为优先透水膜和优先透醇膜。优先透水膜适宜分离含水量低的乙醇-水混合物(如分离乙醇-水共沸物),可制得无水乙醇。目前,透水膜的研究比较成熟,工业化程度已具规模。优先透醇膜适宜分离含乙醇浓度低的乙醇-水溶液。透醇膜的研究开展比较晚,且由于乙醇渗透通量小,选择性不高,所以还没有工业化。因此研究醇渗透通量大和分离性能高的渗透汽化膜是今后研究工作的重点。

根据优先透醇的活性层膜材料,渗透汽化膜可分为有机优先透醇膜、无机优先透醇膜和有机-无机优先透醇膜。

根据溶解-扩散理论,渗透汽化膜的分离性能是溶解选择性和扩散选择性共同作用的结果。对优先透醇膜,必须采用疏水亲有机物的聚合物材料。由于水分子的几何尺寸远远小于乙醇分子,水分子在膜中的扩散速率明显占优势,使得乙醇/水的扩散选择性小于 1,这使得优先透醇膜的开发将会有更大的难度。为弥补这一先天不足,所选膜材料必须对有机物分子具有更高的亲和力,使有机物分子优先溶解于膜内,然后扩散到另一侧,而水虽然扩散快,但在膜内溶解度极低,致使水的通量很小,从而醇/水的扩散选择性大于 1,达到分离醇的目的。优先透醇的膜材料除了极性低之外,通常还具有表面能低、溶解度小的性质。透醇膜的研究开展较晚,目前已研究的透醇膜材料有有机硅聚合物、含氟聚合物和沸石分子筛等^[59,60]。

有机硅聚合物是一类半无机、半有机结构的高分子聚合物,其 C—Si 键、Si—O 键的键长较 C—C 键长,邻近原子少,旋转能力强,链段柔性较好,表现出憎水性和耐热性,具有很高的机械强度和化学稳定性^[61],对醇、酯、酚、酮、卤代烃、芳香族烃、吡啶等有机物有良好的吸附选择性,是迄今研究最多的一类透有机物的膜材料。目前研究较多的有机硅材料有聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[62]、聚三甲基硅丙炔(PTMSP)^[63]、聚乙烯基三甲基硅烷(PVTMS)^[64]、聚乙烯基二甲基硅烷(PVDMS)^[65]、聚甲基丙烯酸三甲基硅烷甲酯(PTSMMA)^[66]、聚六甲基二硅氧烷(PHMDSO)^[67]等。其中 PDMS 膜以其优异的性能被广泛研究,有良好的应用前景。

PDMS 因其是一种橡胶态聚合物,常被称作“硅橡胶”。PDMS 作为一种弹性物质,可以用于制备中空纤维膜、管型膜、无支撑的薄膜或者有薄支撑层的薄膜。几家公司生产 PDMS 支撑膜已很多年了。目前,加拿大的 Membrane Technology and Research, Inc (MTR) of Menlo Park 是主要的供应商,制造包覆支撑膜组件外表面的硅橡胶膜

(manufacturing spiral wound modules out of their supported silicone rubber membranes)。

PDMS 作为最常用的透醇膜材料,具有以下特点:良好的亲醇性能和疏水性能;硅橡胶分子链高度卷曲,具有螺旋结构,分子间作用力非常微弱,这使硅橡胶分子内部形成连续且不停运动着的通道,因而透过组分在膜中的扩散速度很快,有利于获得高通量的膜;优良的化学稳定性和热稳定性;良好的抗溶剂性能;无毒;硅氧烷的末端或者侧基都特别活泼,可以引入官能团,硅氧键又很柔软,因而可以和其他高分子结合,生成嵌段、接枝或者互穿网络的共聚物。因此,大多数工作是基于 PDMS 的改性及其复合膜的制备来开展的。

PDMS 膜用于醇水分离的文献不太多,如表 1-3 所示。从第 4 列可以看出,报道的“纯”PDMS 膜分离乙醇和水的分离因子的范围为 4.4~10.8。对 PDMS 膜,在给定的聚合物和分离条件下,文献中报道的宽范围醇水分离因子是典型的性能参数。引起值宽范围分布的因素有很多,如所用的膜原料(尽管都称为“PDMS”,但通常是不同的)、成膜方法、交联度、分离层厚度、多空支撑层材料(如有的话)及测试条件。

为了寻找比 PDMS 分离性能更好的聚合物材料,很多人进行了大量的研究。但不幸的是,报道的材料比 PDMS 性能优异的并不多。几篇文献观测到在 PDMS 膜基础上,分离因子的值在 PDMS 范围之上,其中包括 PDMS 渗透到多孔 PTFE 支撑层中($\alpha=14.0$)^[68],由多孔 PP 支撑的硅油($\alpha=12.6$)^[69],以及 PDMS 用十八烷基二乙氧基二甲基硅烷(octadecyl diethoxymethylsilane)处理($\alpha=16.3$)。后续的文献数据的总结在表 1-3 中。

聚三甲硅基丙炔(PTMSP)是另一种研究比较多的具有乙醇选择性的有机膜材料,由于它是一种高自由体积的玻璃态聚合物,因而具有通量大的特点,且它的渗透性能比 PDMS 优异^[70]。由表 1-4 可以看出,报道的 PTMSP 用于分离乙醇-水混合物体系时,分离因子比 PDMS 大,范围达到了 9~26。但美中不足的是,迄今为止,事实证明,PTMSP 膜性能不稳定,随着分离时间的增加,会出现渗透通量和选择性下降的现象。引起这一变化的原因是:随着时间的增加,高聚物膜被压密,导致自由体积减小,而且随着渗透时间的增加,膜孔内会吸附一些污垢,从而造成膜孔堵塞。最近,有人研究了 PTMSP 的交联产物,其稳定性有明显提高,这也许可以改善这一聚合物的应用前景。表 1-4 中除了 PTMSP 和 PDMS 之外,还包含了文献中报道的分离因子比标准 PDMS 大的聚合物材料,以及这些聚合物材料在分离乙醇-水混合物体系时的分离性能数据。尽管在透醇膜材料及性能方面有些进展,但都是基于实验室研究阶段,要进行工业化生产还为时尚早。

迄今为止,虽然还没有有机膜能取代 PDMS 膜作为典型的疏水渗透汽化膜材料,但是基于疏水性沸石的无机膜材料,其醇渗透通量和醇选择性都比 PDMS 膜高。另外,疏水性沸石在高温高压下比较稳定,因此这些年发展较快。

MFI 型沸石是一种具有二维孔道结构的分子筛^[71],包括 ZSM-5、Silicalite-1 等,其孔道结构由孔口呈圆形(0.54 nm×0.56 nm)的直孔道和与其相垂直的孔口呈椭圆(0.51 nm×0.54 nm)的 Z 字形孔道组成,与工业上常用的几种物质分子的动力学直径大小相近,因此对多种物质的分子具有筛分性能^[72]。Silicalite-1 是这一应用领域研究最多的疏水性沸石。Silicalite-1 沸石具有 ZSM-5 沸石的晶体结构,是一种不含铝的 ZSM-5 沸石(即全硅型 ZSM-5 沸石),其直形孔道尺寸为(0.57~0.58)nm×(0.51~0.52)nm;正弦形孔道孔径为(0.54±0.02)nm。Silicalite-1 微粒的吸附性质与 ZSM-5 沸石相同,具有憎水亲油性,因此可以作为优先透醇的膜材料用于分离低浓度乙醇溶液^[73]。表 1-5 中列出了两种疏水性沸